PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/18135 C08F 4/605, 10/00 **A1** (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. April 1999 (15.04.99) PCT/EP98/05589 (81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches (21) Internationales Aktenzeichen: Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: 3. September 1998 (03.09.98) (30) Prioritätsdaten: Veröffentlicht 197 44 102.5 6. Oktober 1997 (06.10.97) DE Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR eintreffen. GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHNEN, Hans [DE/DE]; Danziger Strasse 10, D-65527 Niedemhausen (DE). FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 97, D-60529 Frankfurt am Main (DE). (74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & CO. KG, Patent- und Lizenzabteilung, Gebaude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).

(54) Title: CATALYST SYSTEM

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM

(57) Abstract

The invention relates to a catalyst system containing a) one chemical compound A which acts as a co-catalyst, b) at least one metallocene B and c) an aluminium compound C, said chemical compound A being an organo-boron-aluminium compound containing units of formula (I): R_i¹Al-O-BR_i².

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Katalysatorsystem, enthaltend a) eine cokatalytisch wirkende chemische Verbindung A, b) mindestens ein Metallocen B, und c) eine Aluminiumverbindung C, worin die chemische Verbindung A eine Organoboraluminiumverbindung ist, die Einheiten der Formel (I) enthält: R₁IAI-O-BR₂².

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Turkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	18	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland-	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

1

Beschreibung

Katalysatorsystem

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem, enthaltend eine chemische Verbindung, die cokatalytische Wirkung aufweist, in Kombination mit einem Metallocen und einer Aluminiumverbindung. Die cokatalytisch wirkende chemische Verbindung ist neutral aufgebaut und weist mehrere Lewis-saure Zentren auf. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Hierbei kann auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet werden und dennnoch hohe Katalysatoraktivitäten erzielt werden. Das Katalysatorsystem kann sowohl homogen als auch geträgert zur Polymerisation eingesetzt werden.

- Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein bekannt (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283).
 MAO als Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt zu werden. Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.
 Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Darin erfolgt die Alkylabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels
 Trispentafluorphenylboran. In EP 427 697 wird dieses Syntheseprinzip und ein
- Trispentafluorphenylboran. In EP 427 697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Katalysatorsystem, bestehend aus einer neutralen Metallocenspezies (z.B. Cp₂ZrMe₂), einer Lewis-Säure (z.B. B(C₆F₅)₃) und Aluminiumalkylen beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form LMX⁺ XA⁻ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP 520 732 beschrieben.

2

EP 558158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form [R₃NH]⁺ [B(C₆H₅)₄] dargestellt werden Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B. Cp₂ZrMe₂ liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion Cp₂Zr⁺-(m-C₆H₄)-BPh₃ ab. Das Zr-Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings gebunden und wird über agostische Wasserstoffbindungen stabilisiert.

US 5, 348, 299 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form [R₃NH]⁺ [B(C₆F₅)₄] durch Protolyse dargestellt werden. Die C-H-Aktivierung als Folgereaktion unterbleibt dabei. EP 426 637 nutzt ein Verfahren in dem das lewis-saure CPh₃⁺ Kation zur

5

10

20

25

30

Nachteile der bislang bekannten Katalysatorsysteme sind die hohe Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften und das Problem des "leaching" bei der Trägerung der Katalysatorsysteme.

Abstraktion der Methylgruppe vom Metalizentrum eingesetzt wird. Als schwach

koordinierendes Anion fungiert ebenfalls B(C₆F₅)₄.

Die Aufgabe bestand darin ein alternatives Katalysatorsystem zur Verfügung zu stellen, mit dem die Nachteile des Standes der Technik vermieden und trotzdem hohe Polymersationsaktivitäten erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Katalysatorsystem, enthaltend a) mindestens eine cokatalytisch wirkende chemische Verbindung A b) mindestens ein Metallocen B und c) mindestens eine Aluminiumverbindung C, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysatorsystems. Eingesetzt werden kann das Katalysatorsystem sowohl für die homogene als auch für die heterogene Polymerisation von Olefinen. Bei der heterogenen Polymerisation wird zusätzlich ein Trägermaterial eingesetzt, welches gegebenenfalls vorbehandelt ist. Zudem ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben.

3

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält als cokatalytisch wirkende chemische Verbindung A eine Organoboraluminiumverbindung, die Einheiten der Formel I enthält.

$$R_j^1 Al \longrightarrow O \longrightarrow BR_j^2$$

5

10

worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_8 - C_{20} -Halogenaryl, C_8 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sind,

R² ist ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalky, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl oder R^2 kann eine $OSiR_3$ 3-Gruppe sein, worin R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -

kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sind, i gleich 0, 1 oder 2 ist, und j gleich 0 oder 1 ist.

25

20

Die Einheiten der Formel I enthaltende chemische Verbindung A kann als Monomer oder als lineares,cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen, wobei

4

i gleich oder verschieden sind und 0, 1 oder 2 sind, und j gleich 0 oder 1 ist. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel I enthalten durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Assoziate bilden.

5

10

15

Halogenalkylaryl sind,

Bevorzugt sind cokatalytisch wirkende chemische Verbindungen A der Formel VI

$$R^{1}$$
 AI — O — BR² — O — AI R^{1}

worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C႗-C₄₀-Arylalkyl, C႗-C₄₀-Halogenarylalky, C႗-C₄₀-Alkylaryl, C႗-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C႗-C₄₀-Arylalky, C႗-C₄₀-Halogenarylalkyl, C႗-C₄₀-Alkylaryl, C႗-C₄₀-

 R^2 ist ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalky, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl oder R^2 kann eine $OSiR_3^3$ -Gruppe sein, worin R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_8 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalky, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sind.

25

20

5

Cokatalytisch wirkende chemische Verbindungen A sind erhältlich durch Umsetzungen von Dihydroxy-organo-boranen gemäß Formel III oder Triorganoboroxinen gemäß der Formel IV mit Organoaluminiumverbindungen der Formel V.

5

$${}^{4}R \longrightarrow {}^{OH} \qquad {}^{5}R \stackrel{}{\longrightarrow} {}^{0} \longrightarrow {}^{8}$$
III IV

V

Darin ist R⁴ Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalky, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl bedeuten, oder R⁴ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein.

Bevorzugt sind dabei folgende Reste wie Pentafluor-phenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl-, phenyl-, methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, 3,4,5-trifluor-phenyl-, 3,5-difluor-phenyl-, 4-methyl-phenyl-, 4-tertbutyl-phenyl-, 3,5-dimethyl-phenyl-, 2,3-dimethyl-

6

phenyl-, 2-methyl-phenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl-. Besonders bevorzugt sind die Reste Pentafluor-phenyl-, phenyl- und 4-methyl-phenyl-.

Die Reste R⁵ können gleich oder verschieden sein und ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, 5 C_8-C_{20} -Aryl, C_8-C_{20} -Halogenaryl, C_8-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalky, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl bedeuten, oder R⁵ können eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-10 C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein. Bevorzugt sind dabei folgende Reste wie Pentafluor-phenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, phenyl-, methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, 3,4,5-trifluor-phenyl-, 3,5-difluorphenyl-, 4-methyl-phenyl-, 4-tertbutyl-phenyl-, 3,5-dimethyl-phenyl-, 2,3-dimethyl-15 phenyl-, 2-methyl-phenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl-. Besonders bevorzugt sind die Reste Pentafluor-phenyl-, phenyl- und 4-methylphenyl-.

Die Reste R⁶ können gleich oder verschieden sein und ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl bedeuten.

Bevorzugt für R⁶ sind C₁-C₆-Alkyl-Gruppen, besonders bevorzugt für R⁶ sind C₁-C₄-Alkyl-Gruppen.

Zur Herstellung der cokatalytisch wirkenden chemischen Verbindung A, können eine oder mehrere Verbindungen der Formel III oder IV mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel V, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis, umgesetzt werden. Bevorzugt ist die Menge von 2 bis 6 Äquivalenten einer Verbindung der Formel V bezogen auf 1 Äquvalent einer Verbindung der Formel III

30

7

oder IV. Besonders bevorzugt ist die Menge von 2 bis 2.5 Äquivalenten einer Verbindung der Formel V bezogen auf 1 Äquvalent einer Verbindung der Formel III oder IV.

Die Umsetzung erfolgt in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether. Es können auch Lösemittelgemische eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

Die cokatalytisch wirkende chemische Verbindung der Formel I kann isoliert werden oder ohne Isolierung in Lösung weiter umgesetzt werden. Unter dem Begriff Lösung bzw. Lösemittel werden auch Suspensionen bzw. Suspensionsmittel verstanden, d.h. die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Edukte wie auch die erhaltenen Produkte können zum Teil oder vollständig gelöst sein oder auch zum Teil oder vollständig suspendiert vorliegen.

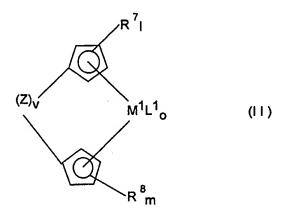
Die in dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem enthaltenen Metallocene B können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z.B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die z.B in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al., Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al., J. Am. Chem. So., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Ni²+ oder Pd²+ Komplexe), wie sie bei Brookhart et al., J. Am. Chem. So. 1995, 117, 6414 und, Brookhart et al., J. Am. Chem. So., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt weden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der

8

Elemente (z.B. Co²⁺ oder Fe²⁺ Komplexe), wie sie bei Brookhart et al., J. Am. Chem. So. 1998, 120, 4049 und Gibson et al., Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen.

5 Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel II,



worin

10

15

20

M¹ ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

R⁷ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃¹²sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀- kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₁₀-Fluoraryl, C₈-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R⁷ sind eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₆-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₈-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R⁷ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R⁷ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

5

10

20

- gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃¹² sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀- kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R⁸ sind eine C₁-C₃₀ kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₆-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R⁸ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R⁸ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- I gleich 5 für v = 0, und I gleich 4 für v = 1 ist,
- m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,
 - gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffgruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_8 - C_{10} -Aryl, ein Halogenatom, oder OR^9 , SR^9 , $OSiR_3^9$, SiR_3^9 , PR_2^9 oder NR_2^9 bedeuten, worin R^9 ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine halogenierte C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylgruppe oder eine halogenierte C_6 - C_{20} Arylgruppe sind, oder L^1 sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
 - o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
- Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden
 Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M²R¹⁰R¹¹, worin M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-

kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$,

WO 99/18135

10

PCT/EP98/05589

 $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o- C_6H_4 oder 2,2′- $(C_6H_4)_2$. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R⁷ und/oder R⁸ ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

5

10

15

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel II, insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1 - C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel II können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

11

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandivbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid 15 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 1.4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 25 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 30

15

- [4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
- [4- $(\eta^5$ -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
- 5 [4-(η⁵-3'-lsopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-
 - [4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan [4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- 10 [4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
 - [4- $(\eta^5$ -3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 - 4-(η⁵-3'-lsopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 - 4- $(\eta^5$ -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 - 4- $(\eta^5$ -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 4-(η⁵-3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]dichlorozirkonium
 - (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan
- (Methylamido)-(tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan (Methylamido)-(tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 - Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- 30 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

5

10

15

20

25

30

Tetrachloro-[1-[bis(η⁵-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-η⁵-cyclopenta-2,4-dien-1vliden)-3-n5-9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium Tetrachloro-[2-[bis(η⁵-2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η⁵-2,3,4,5tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(n5-9H-fluoren-9-yliden)hexanldizirkonium Tetrachloro-[1-[bis(η⁵-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η⁵-cyclopenta-2,4-dien-1yliden)-6-(n5-9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkonjumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdiethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

5

10

15

20

25

30

14

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkonjumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkonjumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkonjumdichlorid

WO 99/18135

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 5 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandivlbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonjumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid) Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonjumdibenzyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 15 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 20 Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl Ethylidenbis(2-methyl-4-(4´-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl 25 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonjumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl Ethylidenbis(2-n-propyl-4--phenyl)-indenyl)titandimethyl Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid) Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid) 30 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

5

Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen und die entsprechenden Zirkon-η⁴-Butadien-Verbindungen, sowie die entsprechenden Verbindungen mit 1,2-(1-methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und 1,2-(1,2-dimethyl-ethandiyl)-Brüche.

10

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält weiterhin eine Aluminiumverbindung C, die vorzugsweise ebenfalls der Formel V entspricht .

ν

15

Die Reste R⁶ in Formel V können gleich oder verschieden sein und ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl bedeuten. Bevorzugt für R⁶ sind C₁-C₆-Alkyl-Gruppen, besonders bevorzugt für R⁶ sind C₁-C₄-Alkyl-Gruppen.

20

Die Aluminiumverbindung kann dabei die gleiche sein wie die, welche zur Herstellung der cokatalytisch wirkenden Verbindung A verwendet wird, sie kann von dieser aber auch verschieden sein.

25

Bevorzugte Aluminiumverbindungen C sind

17

Trimethylaluminium

Triethylaluminium

Triisopropylaluminium

Trihexylaluminium

5 Trioctylaluminium

Tri-n-butylaluminium

Tri-n-propylaluminium

Triisoprenaluminium

Dimethylaluminiummonochlorid

10 Diethylaluminiummonochlorid

Diisobutylaluminiummonochlorid

Methylaluminiumsesquichlorid

Ethylaluminiumsesquichlorid

Dimethylaluminiumhydrid

15 Diethylaluminiumhydrid

Diisopropylaluminiumhydrid

Dimethylaluminium(trimethylsiloxid)

Dimethylaluminium(triethylsiloxid)

Phenylalan

20 Pentafluorphenylalan

o-Tolylalan

Besonders bevorzugt sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Triisobutylaluminium.

- Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Die nachfolgende Erläuterung der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems erfolgt beispielhaft anhand einer cokatalytisch wirkenden Verbindung der Formel VI. Es können aber auch alle anderen chemischen Verbindungen A eingesetzt werden, die Einheiten gemäß Formel I enthalten.
- Folgende Herstellungsverfahren können z.B. angewendet werden:

18

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein Metallocen der Formel II mit einer Verbindung A und einer Aluminium-Verbindung der Formel V in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden. Als Lösemittel werden dabei aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan,

Tetrahydrofuran oder Diethylether eingesetzt. Es können auch Lösemittelgemische verwendet werden.

5

10

15

20

25

30

Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine Verbindung der Formel II in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine Organoboraluminiumverbindung A entweder in Substanz oder in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach wird eine Verbindung der Formel V oder in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel II: Verbindungen A zwischen 1: 0.1 und 1: 200 liegt und von Verbindungen der Formel II: Verbindungen der Formel V zwischen 1:00.1 und 1:400 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel II: Verbindungen A zwischen 1:1 und 1:20 liegt und von Verbindungen der Formel II: Verbindungen der Formel V zwischen 1:1 und 1: 10 liegt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch beliebig vertauscht sein, so daß z.B. zuerst eine Verbindung A, anschließend eine Verbindung der Formel V und dann eine Verbindung der Formel II zugegeben werden. Das erhaltene erfindungsgemäße Katalysatorsystem wird direkt in den Polymerisationsautoklav eingespritzt.

19

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können auch geträgert eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

Bevorzugt enthält der Träger mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, oder Li₂O, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z.B. ein Homo- oder Copolymer,ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m 2 /g, bevorzugt von 150 bis 500 m 2 /g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 µm, bevorzugt 5 bis 350 µm, besonders bevorzugt 10 bis 200 µm.

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

Erfindungsgemäße geträgerte Katalysatorsysteme sind durch verschiedene präparative Methoden erhältlich. Die nachfolgende näheren Erläuterungen erfolgen beispielhaft anhand cokatalytisch wirkender Verbindungen der Formel VI. Es können

20

aber auch alle anderen chemischen Verbindungen A eingesetzt werden, die Einheiten A enthalten. Folgende Herstellungsverfahren können z.B. angewendet werden:

5

10

15

20

25

30

Der Träger wird in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Anschließend wird eine Verbindung A entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger gegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Im Anschluß daran wird eine Organometallübergangsverbindung der Formel II in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Organoaluminiumverbindung der Formel V entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger. Auch hier liegt die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei ebenfalls eine Reaktionszeit von 5 bis 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel II: Verbindungen A zwischen 1:0.1 und 1:200 liegt und von Verbindungen der Formel II: Verbindungen der Formel V zwischen 1: 0.01 und 1:400 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel II: Verbindungen A zwischen 1:1 und 1:20 liegt und von Verbindungen der Formel II: Verbindungen der Formel V zwischen 1:1 und 1:10 liegt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch beliebig vertauscht sein, so daß z.B. zuerst eine Verbindung A, anschließend eine Verbindung der Formel V und dann eine Verbindung der Formel II zu dem Träger gegeben werden. Das geträgerte

21

Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

Eine zweite Variante ist, daß das Katalysatorsystem in Lösung hergestellt wird und 5 anschließend mit dem Träger umgesetzt wird. Dazu wird eine Organometallverbindung der Formel II in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Anschließend wird eine Verbindung A entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 10 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Organoaluminiumverbindung der Formel V entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger. Auch hier liegt die Reaktionszeit 15 zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von 20 Verbindungen der Formel II: Verbindungen A zwischen 1:0.1 und 1:200 liegt und von Verbindungen der Formel II: Verbindungen der Formel V zwischen 1:0.01 und 1:400 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel II: Verbindungen A 25 zwischen 1:1 und 1:20 liegt und von Verbindungen der Formel II: Verbindungen der Formel V zwischen 1:1 und 1:10 liegt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch hier beliebig vertauscht sein, so daß z.B. zuerst eine Verbindung A, anschließend eine Verbindung der Formel V und dann eine Verbindung der Formel II miteinander umgesetzt werden. Das so hergestellte Katalysatorsystem wird hiernach zu einem Träger, der in einem aliphatischen oder 30 aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether

22

5

10

15

20

25

30

vorgelegt ist, gegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. In einer dritten Variante wird der Träger in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Im Anschluß daran wird eine Verbindung der Formel V entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger gegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Danach wird eine Verbindung der Formel III oder IV entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 12 Stunden bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Anschließend kann nochmals eine Verbindung der Formel V entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zum Reaktionsgemisch gegeben werden. Eine Verbindung der Formel III oder IV kann in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis mit einer Verbindunge der Formel V umgesetzt werden. Bevorzugt ist die Menge von 2 bis 6 Äquivalenten einer Verbindung der Formel V bezogen auf 1 Aquvalent einer Verbindung der Formel III oder IV. Besonders bevorzugt ist die Menge von 2 bis 2.5 Äquivalenten einer Verbindung der Formel V bezogen auf 1 Äquvalent einer Verbindung der Formel III oder IV. Der modifizierte Träger kann direkt weiter eingesetzt werden. Er kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert werden. Im Anschluß daran wird eine Organometallübergangsverbindung der Formel II in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem modifizeirtem Träger gegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden. Die

23

Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Organoaluminiumverbindung der Formel V entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger. Auch hier liegt die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 12 Stunden bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

In einer vierten Variante wird der Träger in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Im Anschluß daran wird eine Verbindung der Formel II entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger gegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach wird eine Verbindung der Formel V entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 12 Stunden bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Die Edukte können in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel II: Verbindungen der Formel V zwischen 1:0 und 1:400 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel II: Verbindungen der Formel V zwischen 1:1 und 1:100 liegt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch vertauscht sein, so daß zuerst eine Verbindung der Formel V und dann eine Verbindung der Formel II zu dem Träger gegeben werden. Nach dem Aufbringen

24

5

10

15

20

25

30

der Mischung auf den Träger wird das Lösemittel entfernt und der Feststoff getrocknet. Dieser Feststoff kann in einem weiteren Verfahrensschritt zu einem beliebigen Zeitpunkt durch Umsetzung mit einer cokatalytisch wirkenden Organoboraluminiumverbindung A in ein polymerisationsaktives Katalysatorsystem verwandelt werden. Dazu wird der modifizierte Träger in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether resuspendiert. Im Anschluß daran wird eine Verbindung A in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem modifiziertem Träger gegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 12 Stunden bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindung Formel II: Verbindung A zwischen 1:0.1 und 1:200 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindung Formel II: Verbindung A zwischen 1:1 und 1: 20 liegt. Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. In einer fünften Variante wird der Träger in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Im Anschluß daran wird eine Verbindung A entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger gegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 12 Stunden bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Danach wird eine Verbindung der Formel V entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 12 Stunden bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei

eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Die Edukte können in

25

5

10

15

20

25

30

jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen A: Verbindungen der Formel V zwischen 1:0 und 1:400 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verebindungen der Formel II: Verbindungen der Formel V zwischen 1:1 und 1:100 liegt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch vertauscht sein, so daß zuerst eine Verbindung der Formel V und dann eine Verbindung A zu dem Träger gegeben werden. Nach dem Aufbringen der Mischung auf den Träger wird das Lösemittel entfernt und der Feststoff getrocknet. Dieser Feststoff kann in einem weiteren Verfahrensschritt zu einem beliebigen Zeitpunkt durch Umsetzung mit einer Organometallübergangsverbindung der Formel II in ein polymerisationsaktives Katalysatorsystem verwandelt werden. Dazu wird der modifizierte Träger in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether resuspendiert. Im Anschluß daran wird eine Verbindung der Formel II in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem modifiziertem Träger gegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 12 Stunden bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel II: Verbindungen A zwischen 1:0.1 und 1:200 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel II: Verbindungen A zwischen 1: 1 und 1: 20 liegt. Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen

26

Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

5

10

15

20

25

30

Bevorzugt werden Olefine der Formel Rα -CH=CH-Rα polymerisiert, worin Rα und Rα gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R und R mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert oder Ethylen wird mit einem oder mehreren C_3 - C_{20} - α -Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren C_4 - C_{20} -Dienen, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Ethylen mit einem oder mehreren Cycloolefinen wie Norbornen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 300°C, besonders bevorzugt 30 bis 250°C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

Das geträgerte System kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

WO 99/18135

5

10

20

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z.B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

- Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

 Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10⁻³ bis 10⁻⁸, vorzugsweise 10⁻⁴ bis 10⁻⁷ mol
 - Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie

Übergangsmetall pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen angewendet.

- beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Terahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.
- Vor Zugabe des Katalysatorsystems kann zum Polymerisationssystem zusätzlich eine andere Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium,

28

Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt. dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M-Verhältnis klein gewählt werden.

5

25

- Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell Können alle Antistatika, die fr die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylanthranilsäure, die in DE-A-3543360 beschrieben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. C₁₂- bis C₂₂- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A 107127 angegeben.
- Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A 636636 beschrieben.
 - Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis⁷ 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA⁷-3 der Fa. Shell und ARU5R⁷ 163 der Firma ICI Können ebenfalls verwendet werden.
- Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis⁷ 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit

29

kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel IV) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum Können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

5

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

Die Herstellung der Pentafluorphenylboronsäure (R.D. Chambers et al., J. Chem. Soc., 1965, 3933) erfolgte nach Literaturvorschrift.

15

20

30

10

1. Beispiel: Synthese von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

10 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 20 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Bei -40°C werden zu dieser Lösung 2,1 g Pentafluorphenylboronsäure (10 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1 M bezogen auf Bor) von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran in Toluol.

25
 Beist

2. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems

Zu einer Lösung von 53 mg (90 μmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl in 10.75 ml Toluol werden 9 ml der im Beispiel 1 hergestellten Stammlösung an Co-Katalysator zugegeben. Anschließend werden 0.25 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol) zugespritzt und danach wird 1 Stunde bei

30

Raumtemperatur nachgerührt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 0.5 ml der hergestellten Stammlösung eingesetzt.

3. Beispiel: Polymerisation

5

10

15

20

Ein 300 ml Polymerisationsautoklav (Parr 4560) wird unter Argonatmosphäre mit 150 ml Heptan befüllt. Anschließend werden 1.1 ml TIBA (20% ig) zudosiert und 20 Minuten bei 20°C gerührt. Danach wird der Reaktor auf 50°C aufgeheizt und 0.5 ml der unter Beispiel 2 hergestellten Katalysatorlösung werden eingespritzt. Anschließend wird ein Ethylendruck von 10 bar aufgepreßt und es wird eine Stunde bei gleichbleibenden Ethylendruck polymerisiert. Es resultieren 11.7 g Polyethylen-Pulver. Die Katalysatoraktivität betrug 8.9 kg PE/g Metallocen x h.

Beispiel 4

5 g SiO2

5 g SiO2 (PQ MS 3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 h, 10 mbar) wurden unter Rühren mit 10 ml 20%iger Trimethylaluminiumlösung in Varsol versetzt. Nach 20 Minuten Rühren wurde die Suspension filtriert und der Rückstand dreimal mit 30 ml Toluol gewaschen. Der Rückstand wurde dann mit 100 ml Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran-Lösung analog Beispiel 1 versetzt. Man ließ 1 Stunde rühren und entfernte dann das Lösemittel im Ölpumpenvakuum. Zu dem getrockneten geträgerten Cokatalysator wurden dann 55 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl gelöst in Toluol getropft. Man ließ 30 Minuten rühren und entfernte dann das Lösemittel im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 11g geträgerten Katalysator als freifließendes Pulver.

25

30

Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0,5 cm³ einer 20 %igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Heptan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt.

Anschließend wurden 1,5 g des geträgerten Katalysators in 30 ml Heptan

31

resuspendiert und in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten.

Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das

Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5

Es resultieren 0,9 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 70 kg PP/g Metallocen x h.

Patentansprüche:

5

10

15

20

25

 Katalysatorsystem, enthaltend a) mindestens eine cokatalytisch wirkende chemische Verbindung A b) mindestens ein Metallocen B und c) mindestens eine Aluminiumverbindung C, worin die chemische Verbindung A eine Organoboraluminiumverbindung ist, die Einheiten der Formel I enthält

$$R_i^1 AI \longrightarrow O \longrightarrow BR_j^2$$

worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind, R² ist ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalky, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl oder R² kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind. i gleich 0, 1 oder 2 ist, und j gleich 0 oder 1 ist

33

- 2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, zusätzlich enthaltend einen Träger.
- Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine, in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 1 oder 2.
- 4. Verwendung eines Katalysatorsytems gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung eines Polyolefins.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir atlonal Application No PCT/EP 98/05589

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C08F4/605 C08F10/00		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	lication and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classification country to the country of the country o	ation symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent tha	t such documents are included in the fields so	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETRO CO) 15 June 1994 see examples 11,15 see example 5	1,3,4	
Υ	see page 4 see claims 5-8	2	
Υ	WO 92 01005 A (EXXON CHEMICAL P. 23 January 1992 see claims 1,7 see example 3 see page 5, line 3 - line 20	ATENTS INC)	2
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	I in annex.
		Δ ,	
	ategories of cited documents : ient defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the int or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but
"E" earlier filling ("L" docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the design of the cannot be considered to the cannot be cannot be considered to the cannot be cannot be considered to the cannot be c	cialmed invention at the considered to
citatio	n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an is document is combined with one or ments, such combination being obvious.	nventive step when the lore other such docu-
	nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	In the art. "&" document member of the same pater	t family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	earch report
1	18 January 1999	17/02/1999	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fischer, B	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Ir atlonal Application No
PCT/EP 98/05589

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0601830	Α	15-06-1994	JP JP US US	6172438 A 6172439 A 5449650 A 5648440 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997
WO 9201005	Α	23-01-1992	US	5001244 A	19-03-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen PCT/EP 98/05589

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08F4/605 C08F10/00		
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchies IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C08F	e)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sov	veit diese unter die recherchierten Gebiete i	latien
Wāhrend de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegriffe)
	•		
C ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROC CO) 15. Juni 1994	HEMICAL	1,3,4
	siehe Beispiele 11,15 siehe Beispiel 5	Į.	
	siehe Seite 4		
Υ	siehe Ansprüche 5-8		2
Y	WO 92 01005 A (EXXON CHEMICAL PAT 23. Januar 1992 siehe Ansprüche 1,7 siehe Beispiel 3 siehe Seite 5, Zeile 3 - Zeile 20		2
	ltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamille	
"Besonder "A" Veröff aber "E" älteres Anme "L" Veröff schel ander soll o ausgr "O" Veröff eine l "P" Veröff dem	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist i Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Racherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie efführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeidung nicht keilidlert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedet kann allein aufgrund dieser Veröffentlicher interfentlichen von besonderer Bedet kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "å." Veröffentlichung, die Mitglied dersetber	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung teit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheilegend ist a Patentfamilie ist
	Abschlusses der Internationalen Recherche 18. Januar 1999	Absendedatum des internationalen Re 17/02/1999	СПОГСТВОТОВНО
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
:	NL - 2280 HV Rijawijk Tal. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fischer, B	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir. .tlonates Aktenzeichen
PCT/EP 98/05589

	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP	0601830	A	15-06-1994	JP JP US US	6172438 A 6172439 A 5449650 A 5648440 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997
WO	9201005	Α	23-01-1992	US	5001244 A	19-03-1991